

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-310430

(43)Date of publication of application : 09.11.1999

(51)Int.CI. C03C 3/089
C03C 3/091

(21)Application number : 10-117294 (71)Applicant : ASAHI GLASS
CO LTD

(22)Date of filing : 27.04.1998 (72)Inventor : NAKAJIMA
TETSUYA
MAEDA
TAKASHI
NAKAO
YASUMASA

(§4) GLASS COMPOSITION FOR SUBSTRATE BOARD

(§7)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a glass composition for substrate board to be used in a flat display, particularly for a field emission display(FED) that uses transference electrodes and seals the panel peripheries with frit or for a plasma display panel(PDP).

SOLUTION: This glass composition contains 65-80 wt.% of SiO₂, 0-15 wt.% of Al₂O₃, 73-80 wt.% of SiO₂+Al₂O₃, 2-10 wt.% of B₂O₃, 0-10 wt.% of MgO, 0-15 wt.% of CaO, 0-12 wt.% of Na₂O, 0-16 wt.% of K₂O, 1-18 wt.% of Na₂O+K₂O, 10-25 wt.% of MgO+CaO+Na₂O+K₂O and 20-27 wt.% of B₂O₃+MgO+CaO+Na₂O+K₂O.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of
application other than the
examiner's decision of rejection or
application converted registration]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[The technical field to which invention belongs] A flat display, especially a transparent electrode are used for this invention, and it relates to the glass constituents for substrates a field emission display (FED), for plasma display panels (PDP), etc. manufactured by carrying out the frit seal of the panel circumference.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although various means of displaying are developed about the flat display, the display of the spontaneous light type which an electrode is formed [type] on the glass substrate of a front face and a tooth back, and the electron ray and electric discharge which made it generate among both substrates are used [type], and makes a fluorescent substance emit light also in it has attracted attention. FED, PDP, etc. are mentioned as the example of representation.

[0003] FED has adopted the method which makes the fluorescent substance with which all irradiated the transparent electrode on a front substrate, and carried out patterning of the electron ray which made it generate in the electrode on a tooth-back substrate on the transparent electrode excite and emit light, although methods various now are proposed. Since, as for irradiation space, a vacua is needed like the Braun tube at this time, after carrying out the frit seal of the circumference, evacuation of the panel is carried out and it is produced.

[0004] Moreover, generally, PDP causes plasma electric discharge between the transparent electrodes on a front substrate, generates ultraviolet rays, and is making the fluorescent substance in the pixel space formed on the tooth-back substrate excite and emit light. Since it is necessary to perform this electric discharge in Xe-Ne mixed gas, a panel carries out the frit seal of the circumference, encloses mixed gas and is

produced.

[0005] Carrying out the frit seal of the substrate of forming a transparent electrode on a front substrate and a front face, and a tooth back as common to any method, and producing a panel is mentioned. As a transparent electrode, it is ITO (In₂O₃:Sn) and SnO₂. Generally it is used.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The high strain-point glass which was indicated by the soda lime glass, JP,3-40933,A and JP,7-257937,A which are widely used as the object for construction or an object for automobiles, JP,8-165138,A, JP,8-290938,A, JP,9-202641,A, etc. as such a substrate for a flat display and which has improved thermal resistance is known. However, ITO and SnO₂ which are used as a transparent electrode As opposed to the average coefficient of thermal expansion in 50-350 degrees C being abbreviation 40x10⁻⁷/degree C Since the average coefficient of thermal expansion in 50-350 degrees C of these substrates glass is as large as 75x10⁻⁷ - 95x10⁻⁷/degree C, There was a problem of both exfoliating for the expansion produced by the temperature change and contraction, or producing a crack on a transparent-electrode film, and the technical problem that the yield was reduced occurred.

[0007] Moreover, the substrate glass for liquid crystal whose average coefficient of thermal expansion is less than [50x10⁻⁷/degree C] is also known (JP,63-74935,A, JP,4-160030,A, JP,4-325434,A, JP,6-263473,A). If these are used as substrate glass, since the coefficient of thermal expansion with a transparent electrode is near, it will become possible to improve the above-mentioned yield. However, the coefficient of thermal expansion of these substrates glass was very small, and since the burning temperature of the seal frit material suitable for this was very high, there was a problem that the chemical change and softening flow of other members which constitute the pixel took place, at the time of a frit seal.

[0008] Here, the glass for substrates whose average coefficient of thermal expansion is 60x10⁻⁷ - 75x10⁻⁷/degree C is known (JP,3-170343,A, JP,9-249430,A). It becomes possible to manufacture a panel, without becoming possible to improve the above-mentioned yield, and causing the chemical change and softening flow of other members using the seal frit material for alumina-ceramics substrates, since a transparent electrode and the coefficient of thermal expansion are comparatively near, if these glass is used as a substrate. However, the glass constituent given in JP,3-170343,A had the technical problem that specific gravity was large, and

lightweight-izing of a member was difficult, and a blemish tends to be attached. Moreover, a glass constituent given in JP,9-249430,A is aluminum 2O3. Since there were many contents, elevated-temperature viscosity was high and the technical problem that float fabrication was difficult occurred. Float fabrication is 104 as viscosity of glass. Although carried out near the temperature equivalent to a poise, since fabrication is difficult, at the temperature exceeding 1300 degrees C, the glass which can be fabricated at the temperature not more than it is called for.

[0009] Moreover, D263 of a shot company, #0211 of Corning, Inc., etc. are known as glass whose average coefficient of thermal expansion is the 72×10^{-7} neighborhood. However, in order that these glass might carry out abundant content of the ZnO, the technical problem that it was easy to produce devitrification occurred at the time of fabrication by the float glass process.

[0010]

[Means for Solving the Problem] It is in the range whose 50-350-degree C average coefficient of thermal expansion is 60×10^{-7} - 75×10^{-7} /degree C, and this invention is by weight % display. SiO2 65-80 aluminum 2O3 0-15 SiO2+aluminum 2O3 73-80 B-2 O3 2-10 MgO 0-10 CaO 0-15 Na2 O 0-12 K2 O 0-16 Na2 O+K2 O 1-18 MgO+CaO+Na2 O+K2 O 10-25, and B-2 O3+MgO+CaO+Na2 O+K2 O 20-27 -- a shell -- it is a glass constituent for using as a substrate

[0011]

[Embodiments of the Invention] The component of composition by this invention is explained.

SiO2 : By the component which forms the frame of glass, under at 65 % of the weight (it is only indicated as % below), the thermal resistance of glass becomes bad and chemical durability falls. It is 66% or more preferably. On the other hand, by **, a coefficient of thermal expansion falls 80%. It is 79% or less preferably.

[0012] aluminum 2O3 : Although it is not an indispensable component, get a glass transition point, and since it is effective in raising thermal resistance, it is made to contain, and gets. It is 1% or more preferably. However, by **, the elevated-temperature viscosity of glass rises 15%, and float fabrication becomes difficult. It is 14% or less preferably.

[0013] SiO2+aluminum 2O3 : In order to raise the thermal resistance of glass, and chemical durability, one side is contained 73% or more by ****. It is 73.5% or more preferably. On the other hand, by **, the coefficient of thermal expansion of glass falls 80% by ****, and float fabrication becomes difficult. It is 79.5% or less preferably.

[0014] B-2 O₃ : The viscosity at the time of the dissolution of glass is lowered, and since there is an effect which promotes the dissolution, it contains 2% or more. It is 3% or more preferably. However, by **, the coefficient of thermal expansion of glass falls 10%. It is 9% or less preferably.

[0015] MgO: Although it is not an indispensable component, lower the viscosity at the time of the dissolution of glass, since there is an effect which promotes the dissolution, make it contain, and get. It is 1% or more preferably. However, by **, the coefficient of thermal expansion of glass becomes large 10%, and devitrification temperature becomes high. It is 9% or less preferably.

[0016] CaO: Although it is not an indispensable component, lower the viscosity at the time of the dissolution of glass, since there is an effect which promotes the dissolution, make it contain, and get. It is 1% or more preferably. However, by **, the coefficient of thermal expansion of glass becomes large 15%, and devitrification temperature becomes high. It is 14% or less preferably.

[0017] Na₂ O: Although it is not an indispensable component, lower the viscosity at the time of the dissolution of glass, since there is an effect which promotes the dissolution, make it contain, and get. It is 1% or more preferably. However, there is an inclination for the coefficient of thermal expansion of glass to become large by ** 12%, and for the chemistry endurance of glass to fall. It is 11% or less preferably.

[0018] K₂ O: Although it is not an indispensable component, lower the viscosity at the time of the dissolution of glass, since there is an effect which promotes the dissolution, make it contain, and get. It is 1% or more preferably. However, there is an inclination for the coefficient of thermal expansion of glass to become large by ** 16%, and for the chemistry endurance of glass to fall. It is 15% or less preferably.

[0019] Na₂ O+K₂ O: Lower the viscosity in the melting temperature of glass, and in order to make it easy to dissolve, contain 1% or more by ****. It is 2% or more preferably. On the other hand, by **, the coefficient of thermal expansion of glass becomes large 18% by ****, and chemistry endurance falls. It is 17% or less preferably.

[0020] MgO+CaO+Na₂ O+K₂ O: Lower the viscosity in the melting temperature of glass, and in order to make it easy to dissolve, contain 10% or more by ****. It is 11% or more preferably. On the other hand, the coefficient of thermal expansion of glass becomes large 25% by **** at **, and devitrification temperature becomes high, and chemistry endurance falls. It is 24% or less preferably.

[0021] B-2 O₃+MgO+CaO+Na₂ O+K₂ O: Lower the viscosity in the melting temperature of glass, and in order to make it easy to dissolve, contain 20% or more by ****. It is 20.5% or more preferably. On the other hand, the coefficient of thermal expansion of glass becomes large 27% by **** at **, and devitrification temperature becomes high, and chemistry endurance falls. It is 26.5% or less preferably.

[0022] SO₃ besides the above component, As 2O₃, and Sb 2O₃ etc. -- coloring agents, such as a clarifier, Fe 2O₃, NiO, and CoO, can be used suitably Moreover, in order to prevent Browning by the electron ray etc., they are TiO₂ and CeO₂. It can add 2% or less by **** 2% or less, respectively.

[0023] Moreover, in order to acquire the same effect as CaO and MgO, SrO, BaO, and ZnO can be added. However, too much addition of SrO and BaO has a possibility of enlarging specific gravity, and since too much addition of ZnO imitates the rise of devitrification temperature and has ******, it is desirable [addition] to make SrO, BaO, and ZnO into 2% or less by **** 2% or less, respectively. Moreover, Li₂ O can be added in order to acquire the same effect as Na₂ O and K₂ O. However, since too much addition has a possibility of bringing about the fall of a glass transition point, considering as 1% or less is desirable.

[0024] Typically, since the glass constituent for substrates of this invention has a 50-350-degree C average coefficient of thermal expansion in the range which is 60x10⁻⁷ - 75x10⁻⁷/degree C, even if it forms a transparent electrode on a glass substrate, it is hard to generate exfoliation of a film and a crack, and it becomes possible [manufacturing panels such as FED and PDP, by the high yield]. Moreover, it is possible to carry out the seal of the panel circumference using the seal frit material for alumina-ceramics substrates, and to manufacture a panel. It is the range whose 50-350-degree C average coefficient of thermal expansion is 61x10⁻⁷ - 74x10⁻⁷/degree C more preferably.

[0025] Moreover, it is 104 as viscosity of glass of the glass constituent for substrates of this invention. As for the temperature equivalent to a poise, it is desirable that it is 1300 degrees C or less. It is 1270 degrees C or less more preferably. For this reason, it is suitable for fabrication by the float glass process.

[0026] Furthermore, as for the specific gravity of the glass constituent for substrates of this invention, it is desirable that it is less than 2.6. By this, lightweight-ization of a member can be attained and manufacture of a lighter panel is attained.

[0027] The glass of this invention can be manufactured, for example by

the following methods. Usually, the raw material of each component used is prepared so that it may become a target system, this is continuously supplied to a fusion furnace, and it heats and fuses at 1500-1700 degrees C. This dissolution glass is fabricated to predetermined board thickness by the float glass process, and is cut after annealing.

[0028]

[Example] The raw material of each component was prepared so that it might become a target system, and using the platinum crucible, at the temperature of 1550-1650 degrees C, it heated for 4 hours and fused. In the dissolution, the platinum stirrer was inserted, it agitated for 2 hours, and homogenizing of glass was performed. Subsequently, it was begun to pour dissolution glass and cooled slowly after fabricating to a tabular.

[0029] In this way, it is 104 as viscosity of the specific gravity d, the average coefficient of thermal expansion alpha (unit : $\times 10^{-7}$ /degree C) and glass transition point Tg (unit : degree C) of the obtained glass, and glass. The temperature T4 (unit : degree C) equivalent to a poise was measured, and it was shown in Tables 1-2 with glass composition. The measuring method of each physical properties is shown below.

[0030] Specific gravity: Measure about 20g glass lump which does not contain a bubble by the Archimedes method.

[0031] Average coefficient of thermal expansion: Measure the pace of expansion of the glass at the time of carrying out a temperature up at 5-degree-C a rate for /from a room temperature by making quartz glass into a reference sample using a differential thermal-expansion meter.

Measurement was performed to the temperature (surrendering point) by which elongation is no longer observed already even if glass becomes soft, and the line coefficient of thermal expansion of a 50-350-degree C average was computed.

[0032] Glass transition point: The folding point in a thermal-expansion curve was made into the glass transition point. It is 104 as viscosity of glass. Temperature equivalent to a poise: The temperature which is equivalent to 104P as viscosity of glass was measured with the rotational viscometer. Among these, Examples 15-19 are examples of comparison, and Example 15 is [the example of a constituent given in JP,3-170343,A and Examples 17-19 of the example of a soda lime glass and Example 16] examples of a constituent given in JP,9-249430,A.

[0033] Even if it forms a transparent electrode on a glass substrate since the average coefficient of thermal expansion of the glass in the example of this invention is in the range of $60 \times 10^{-7} - 75 \times 10^{-7}$ /degree C so that more clearly than Table 1, it is hard to generate ablation of a film and a

crack, and it becomes possible to manufacture panels, such as FED and PDP, by the high yield. Moreover, the seal of the panel circumference can be carried out using the seal frit material for alumina-ceramics substrates, and a panel can be manufactured. Moreover, it is 104 as viscosity of glass. Since the temperature equivalent to a poise is 1300 degrees C or less, it is suitable for fabrication by the float glass process. Furthermore, since specific gravity is less than 2.6, lightweight-ization of a member can be attained and manufacture of a lighter panel is attained.

[0034] On the other hand, it is difficult for ablation of a film and a crack to tend to generate Example 15, when a transparent electrode is formed on a glass substrate, since an average coefficient of thermal expansion is 87×10^{-7} /degree C, and to manufacture a panel by the high yield.

Moreover, since Example 16 has large specific gravity, lightweight-izing of a member is difficult. Moreover, Examples 17-19 are 104 as viscosity of glass. Since the temperature equivalent to a poise becomes 1300 degrees C or more, fabrication by the float glass process is difficult.

[0035]

[Table 1]

| 例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| SiO ₂ (重量%) | 68.1 | 65.0 | 79.2 | 67.3 | 71.7 | 72.0 | 67.0 | 65.8 | 65.2 | 76.0 | 65.0 | 66.3 | 65.3 | 71.3 |
| Al ₂ O ₃ | 4.9 | 15.0 | 0.0 | 9.8 | 5.1 | 5.0 | 9.6 | 9.4 | 8.0 | 0.0 | 8.0 | 13.3 | 9.8 | 4.9 |
| B ₂ O ₃ | 10.0 | 3.3 | 3.4 | 2.1 | 3.5 | 3.4 | 3.3 | 3.2 | 2.5 | 2.4 | 2.0 | 9.7 | 3.3 | 6.7 |
| MgO | 3.9 | 7.7 | 2.0 | 5.0 | 8.9 | 0.0 | 5.7 | 5.6 | 8.3 | 3.6 | 8.0 | 0.0 | 3.9 | 0.0 |
| CaO | 2.7 | 0.0 | 0.4 | 2.7 | 0.3 | 14.8 | 2.6 | 0.0 | 14.5 | 0.0 | 14.5 | 0.0 | 8.7 | 8.1 |
| Na ₂ O | 3.0 | 5.9 | 11.9 | 5.9 | 6.3 | 4.9 | 0.0 | 0.0 | 1.5 | 2.5 | 1.5 | 10.7 | 5.9 | 4.0 |
| K ₂ O | 7.5 | 3.0 | 3.1 | 7.4 | 3.2 | 0.0 | 11.8 | 16.0 | 0.0 | 15.5 | 0.0 | 0.0 | 3.0 | 5.0 |
| SiO ₂ +Al ₂ O ₃ | 73.0 | 80.0 | 79.2 | 76.9 | 76.9 | 76.9 | 76.6 | 75.2 | 73.2 | 76.0 | 73.0 | 78.6 | 75.0 | 76.2 |
| Na ₂ O+K ₂ O | 10.5 | 9.0 | 15.0 | 13.3 | 9.4 | 4.9 | 11.8 | 16.0 | 1.5 | 18.0 | 1.5 | 10.7 | 8.9 | 9.0 |
| MgO+CaO+Na ₂ O+K ₂ O | 17.0 | 16.7 | 17.4 | 20.9 | 19.6 | 19.7 | 20.2 | 21.6 | 24.3 | 21.6 | 25.0 | 10.7 | 21.5 | 17.1 |
| B ₂ O ₃ +MgO+CaO+Na ₂ O+K ₂ O | 27.0 | 20.0 | 20.8 | 23.0 | 23.1 | 23.1 | 23.4 | 24.8 | 26.8 | 24.0 | 27.0 | 20.4 | 24.9 | 23.8 |
| d | 2.38 | 2.42 | 2.39 | 2.44 | 2.44 | 2.46 | 2.42 | 2.41 | 2.53 | 2.39 | 2.54 | 2.33 | 2.47 | 2.40 |
| α | 60 | 63 | 73 | 74 | 65 | 60 | 66 | 74 | 60 | 75 | 61 | 80 | 70 | 60 |
| T _g | 611 | 657 | 553 | 635 | 637 | 623 | 680 | 674 | 686 | 628 | 690 | 558 | 631 | 609 |
| T ₄ | 1183 | 1287 | 1133 | 1225 | 1205 | 1219 | 1295 | 1286 | 1229 | 1223 | 1227 | 1192 | 1195 | 1213 |

[0036]

[Table 2]

| 例 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
|---|------|------|------|------|------|
| SiO ₂ (重量%) | 72.5 | 63.0 | 64.3 | 63.5 | 64.4 |
| Al ₂ O ₃ | 1.0 | 2.0 | 18.7 | 18.8 | 19.1 |
| MgO | 2.5 | 0.5 | 3.8 | 0.0 | 4.8 |
| CaO | 9.5 | 7.0 | 5.7 | 7.1 | 0.0 |
| SrO | 0.0 | 18.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| BaO | 0.0 | 8.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| ZrO ₂ | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Na ₂ O | 14.0 | 0.0 | 3.7 | 4.2 | 4.7 |
| K ₂ O | 0.5 | 0.0 | 5.7 | 6.4 | 7.1 |
| SiO ₂ +Al ₂ O ₃ | 73.5 | 65.0 | 81.0 | 82.3 | 83.5 |
| Na ₂ O+K ₂ O | 14.5 | 0.0 | 8.4 | 10.6 | 11.8 |
| MgO+CaO+Na ₂ O+K ₂ O | 26.5 | 7.5 | 18.9 | 17.7 | 16.6 |
| B ₂ O ₃ +MgO+CaO+Na ₂ O+K ₂ O | 26.5 | 7.5 | 18.9 | 17.7 | 16.6 |
| d | 2.50 | 2.88 | 2.47 | 2.45 | 2.41 |
| α | 87 | 63 | 64 | 69 | 66 |
| T _g | 550 | 740 | 716 | 736 | 746 |
| T ₄ | 1040 | 1190 | 1329 | 1367 | 1393 |

[0037]

[Effect of the Invention] Since it is hard to generate ablation of a film and a crack and it can carry out the seal of the panel circumference using the seal frit material for alumina-ceramics substrates even if it forms a transparent electrode on a glass substrate, since the glass by this invention has an average coefficient of thermal expansion in the range which is $60 \times 10^{-7} - 75 \times 10^{-7}$ /degree C, its substrates a flat display especially FED, for PDP, etc. are the optimal for the use which requires this property. Moreover, it is 104 as viscosity of glass. Since the temperature equivalent to a poise is 1300 degrees C or less, it is suitable for fabrication by the float glass process. Furthermore, since specific gravity is less than 2.6, lightweight-ization of a member can be attained and manufacture of a lighter panel is attained.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is in the range whose 50-350-degree C average coefficient of thermal expansion is $60 \times 10^{-7} - 75 \times 10^{-7}$ /degree C, and is by weight % display. SiO_2 65-80 aluminum 2O_3 0-15 SiO_2 +aluminum 2O_3 73-80 B-2 O_3 2-10 MgO 0-10 CaO 0-15 Na_2O 0-12 K_2O 0-16 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 1-18 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 10-25, and B-2 $\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 20-27 -- a shell -- glass constituent for using as a substrate

[Claim 2] It is 104 as viscosity of glass. Glass constituent for using as a substrate according to claim 1 whose temperature equivalent to a poise is 1300 degrees C or less.

[Claim 3] The glass constituent for using as a substrate according to claim 1 or 2 whose specific gravity is less than 2.6.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平11-310430

(43)公開日 平成11年(1999)11月9日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 3 C 3/089
3/091

識別記号

F I

C 0 3 C 3/089
3/091

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-117294

(22)出願日 平成10年(1998)4月27日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 中島 哲也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 前田 敬

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 中尾 泰昌

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(54)【発明の名称】 基板として用いるためのガラス組成物

(57)【要約】

【課題】基板用ガラス組成物を得る。

【解決手段】重量%で、 SiO_2 : 65~80、 Al_2O_3 : 0~15、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$: 73~80、 B_2O_3 : 2~10、 MgO : 0~10、 CaO : 0~15、 Na_2O : 0~12、 K_2O : 0~16、 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 1~18、 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 10~25、 $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 20~27からなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】50～350°Cの平均熱膨張係数が6.0×

| | |
|--|----------|
| SiO ₂ | 6.5～8.0、 |
| Al ₂ O ₃ | 0～1.5、 |
| SiO ₂ + Al ₂ O ₃ | 7.3～8.0、 |
| B ₂ O ₃ | 2～1.0、 |
| MgO | 0～1.0、 |
| CaO | 0～1.5、 |
| Na ₂ O | 0～1.2、 |
| K ₂ O | 0～1.6、 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 1～1.8、 |
| MgO + CaO + Na ₂ O + K ₂ O | 1.0～2.5、 |
| B ₂ O ₃ + MgO + CaO + Na ₂ O + K ₂ O | 2.0～2.7、 |

からなる基板として用いるためのガラス組成物。

【請求項2】ガラスの粘度として10⁴ ポアズに相当する温度が1300°C以下である請求項1記載の基板として用いるためのガラス組成物。

【請求項3】比重が2.6未満である請求項1または2記載の基板として用いるためのガラス組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フラットディスプレイ、特に透明電極を使用し、パネル周囲をフリットシールすることで製造されるフィールドエミッションディスプレイ(FED)やプラズマディスプレイパネル(PDP)用などの基板用ガラス組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】フラットディスプレイに関して様々な表示方式が開発されているが、そのなかでも、前面、背面のガラス基板上に電極を形成し、両基板間で発生させた電子線や放電を利用し蛍光体を発光させる自発光式のディスプレイが注目されてきている。その代表例としてはFEDやPDPなどが挙げられる。

【0003】FEDは現在様々な方式が提案されているが、いずれも、背面基板上の電極で発生させた電子線を前面基板上の透明電極に照射し、透明電極上にバーニングした蛍光体を励起・発光させる方式を採用している。このとき、ブラウン管と同様に照射空間は真空状態が必要となるため、パネルは周囲をフリットシールされた後、真空排気されて作製される。

【0004】また、PDPは一般的に、前面基板上の透明電極間でプラズマ放電を起こし紫外線を発生させ、背面基板上に形成された画素空間中の蛍光体を励起・発光させている。この放電はXe-Ne混合ガス中で行う必要があるため、パネルは周囲をフリットシールし混合ガスを封入して作製される。

【0005】いずれの方式にも共通することとして、前面基板上に透明電極を形成すること、および前面、背面の基板をフリットシールしてパネルを作製することが挙げられる。透明電極としてはITO(I_n₂O₃ : S10⁻⁷～7.5×10⁻⁷/°Cの範囲にあり、重量%表示で実質的に、

| | |
|--|----------|
| SnO ₂ | 6.5～8.0、 |
| Al ₂ O ₃ | 0～1.5、 |
| SiO ₂ + Al ₂ O ₃ | 7.3～8.0、 |
| B ₂ O ₃ | 2～1.0、 |
| MgO | 0～1.0、 |
| CaO | 0～1.5、 |
| Na ₂ O | 0～1.2、 |
| K ₂ O | 0～1.6、 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 1～1.8、 |
| MgO + CaO + Na ₂ O + K ₂ O | 1.0～2.5、 |
| B ₂ O ₃ + MgO + CaO + Na ₂ O + K ₂ O | 2.0～2.7、 |

n) やSnO₂ が一般的に用いられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このようなフラットディスプレイ用基板として、建築用または自動車用として広く用いられるソーダ石灰ガラスや、特開平3-40933や特開平7-257937、特開平8-165138、特開平8-290938、特開平9-202641等に開示された、耐熱性を改善した高歪点ガラスが知られている。しかし、透明電極として使用されるITOやSnO₂ の5.0～350°Cにおける平均熱膨張係数は約4.0×10⁻⁷/°Cであるのに対し、これら基板ガラスの5.0～350°Cにおける平均熱膨張係数は7.5×10⁻⁷～9.5×10⁻⁷/°Cと大きいため、温度変化によって生じる膨脹、収縮のため両者が剥離したり、透明電極膜にクラックを生じたりするなどの問題があり、歩留を低下させるという課題があった。【0007】また、平均熱膨張係数が5.0×10⁻⁷/°C以下である液晶用の基板ガラスも知られている(特開昭63-74935、特開平4-160030、特開平4-325434、特開平6-263473)。これらを基板ガラスとして用いれば、透明電極との熱膨張係数が近いため、上記歩留を向上することが可能となる。しかし、これら基板ガラスの熱膨張係数は非常に小さく、これに適したシールフリット材料の焼成温度は非常に高いため、フリットシール時に画素を構成している他の部材の化学変化や軟化流動が起こるという問題があった。【0008】ここで、平均熱膨張係数が6.0×10⁻⁷～7.5×10⁻⁷/°Cである基板用ガラスが知られている(特開平3-170343、特開平9-249430)。これらのガラスを基板として用いれば、透明電極と熱膨張係数が比較的近いため、上記歩留を向上することが可能となり、またアルミナセラミックス基板用のシールフリット材料を用いて他の部材の化学変化や軟化流動を起こすことなくパネルを製造することが可能となる。しかし、特開平3-170343記載のガラス組成物は比重が大きく、部材の軽量化が困難であり、また傷が付きやすいという課題があった。また、特開平9-2

49430記載のガラス組成物は Al_2O_3 含有量が多いため、高温粘度が高く、フロート成形が困難であるという課題があった。フロート成形はガラスの粘度として 10^4 ボアズに相当する温度付近で行われるが、130°Cを超える温度では成形が困難であるため、それ以下の温度で成形できるガラスが求められている。

【0009】また、平均熱膨張係数が 72×10^{-7} 付近であるガラスとしてショット社のD263、コーニング

| | |
|-------------------------------------|--------|
| SiO_2 | 65~80、 |
| Al_2O_3 | 0~15、 |
| $SiO_2 + Al_2O_3$ | 73~80、 |
| B_2O_3 | 2~10、 |
| MgO | 0~10、 |
| CaO | 0~15、 |
| Na_2O | 0~12、 |
| K_2O | 0~16、 |
| $Na_2O + K_2O$ | 1~18、 |
| $MgO + CaO + Na_2O + K_2O$ | 10~25、 |
| $B_2O_3 + MgO + CaO + Na_2O + K_2O$ | 20~27、 |

からなる基板として用いるためのガラス組成物である。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明による組成の成分について説明する。

SiO_2 ：ガラスの骨格を形成する成分で、65重量%（以下単に%と記載する）未満では、ガラスの耐熱性が悪くなり、化学的耐久性が低下する。好ましくは6.6%以上である。他方、80%超では熱膨張係数が低下する。好ましくは7.9%以下である。

【0012】 Al_2O_3 ：必須成分ではないが、ガラス転移点を上げ、耐熱性を向上させる効果があるため含有させうる。好ましくは1%以上である。しかし、15%超ではガラスの高温粘度が上昇し、フロート成形が困難になる。好ましくは1.4%以下である。

【0013】 $SiO_2 + Al_2O_3$ ：ガラスの耐熱性や化学的耐久性を向上させるため、一方を含量で73%以上含有する。好ましくは73.5%以上である。他方、含量で80%超ではガラスの熱膨張係数が低下し、かつフロート成形が困難になる。好ましくは79.5%以下である。

【0014】 B_2O_3 ：ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるため2%以上含有する。好ましくは3%以上である。しかし、10%超ではガラスの熱膨張係数が低下する。好ましくは9%以下である。

【0015】 MgO ：必須成分ではないが、ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので含有させうる。好ましくは1%以上である。しかし、10%超ではガラスの熱膨張係数が大きくなり、かつ失透温度が高くなる。好ましくは9%以下である。

【0016】 CaO ：必須成分ではないが、ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので含有

社の#0211などが知られている。しかし、これらのガラスは ZnO を多量含有するため、フロート法による成形時に失透が生じやすいという課題があった。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、50~350°Cの平均熱膨張係数が 60×10^{-7} ~ 75×10^{-7} /°Cの範囲にあり、重量%表示で実質的に、

| | |
|-------------------------------------|--------|
| SiO_2 | 65~80、 |
| Al_2O_3 | 0~15、 |
| $SiO_2 + Al_2O_3$ | 73~80、 |
| B_2O_3 | 2~10、 |
| MgO | 0~10、 |
| CaO | 0~15、 |
| Na_2O | 0~12、 |
| K_2O | 0~16、 |
| $Na_2O + K_2O$ | 1~18、 |
| $MgO + CaO + Na_2O + K_2O$ | 10~25、 |
| $B_2O_3 + MgO + CaO + Na_2O + K_2O$ | 20~27、 |

させうる。好ましくは1%以上である。しかし、15%超ではガラスの熱膨張係数が大きくなり、かつ失透温度が高くなる。好ましくは1.4%以下である。

【0017】 Na_2O ：必須成分ではないが、ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので含有させうる。好ましくは1%以上である。しかし、12%超ではガラスの熱膨張係数が大きくなり、かつガラスの化学耐久性が低下する傾向がある。好ましくは1.1%以下である。

【0018】 K_2O ：必須成分ではないが、ガラスの溶解時の粘性を下げ、溶解を促進する効果があるので含有させうる。好ましくは1%以上である。しかし、16%超ではガラスの熱膨張係数が大きくなり、かつガラスの化学耐久性が低下する傾向がある。好ましくは1.5%以下である。

【0019】 $Na_2O + K_2O$ ：ガラスの溶解温度での粘性を下げ、溶解しやすくするため、含量で1%以上含有する。好ましくは2%以上である。他方、含量で18%超ではガラスの熱膨張係数が大きくなり、かつ化学耐久性が低下する。好ましくは1.7%以下である。

【0020】 $MgO + CaO + Na_2O + K_2O$ ：ガラスの溶解温度での粘性を下げ、溶解しやすくするため、含量で10%以上含有する。好ましくは1.1%以上である。他方、含量で25%超ではガラスの熱膨張係数が大きくなり、かつ失透温度が高くなり、化学耐久性が低下する。好ましくは2.4%以下である。

【0021】 $B_2O_3 + MgO + CaO + Na_2O + K_2O$ ：ガラスの溶解温度での粘性を下げ、溶解しやすくするため、含量で20%以上含有する。好ましくは2.0.5%以上である。他方、含量で27%超ではガラスの熱膨張係数が大きくなり、かつ失透温度が高くなり、

化学耐久性が低下する。好ましくは26.5%以下である。

【0022】以上の成分の他、 SO_3 、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 等の清澄剤、 Fe_2O_3 、 NiO 、 CoO 等の着色剤を適宜使用できる。また、電子線等によるブラウニングを防止するため、 TiO_2 、 CeO_2 をそれぞれ2%以下、含量で2%以下添加できる。

【0023】また、 CaO 、 MgO と同様の効果を得るために、 SrO 、 BaO 、 ZnO を添加できる。ただし、 SrO 、 BaO の過度の添加は比重を大きくするおそれがあり、また ZnO の過度の添加は失透温度の上昇をまねくおそれがあるため、 SrO 、 BaO 、 ZnO をそれぞれ2%以下、含量で2%以下とすることが好ましい。また、 Na_2O 、 K_2O と同様の効果を得るために、 Li_2O を添加できる。ただし、過度の添加はガラス転移点の低下をもたらすおそれがあるため、1%以下とすることが好ましい。

【0024】本発明の基板用ガラス組成物は、典型的には、50～350°Cの平均熱膨張係数が 60×10^{-7} ～ $75 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ の範囲にあるので、ガラス基板上に透明電極を形成しても膜の剥離やクラックが発生しにくく、高い歩留でFEDやPDPなどのパネルを製造することが可能となる。また、アルミナセラミックス基板用のシールフリット材料を用いてパネル周囲をシールし、パネルを製造することが可能である。より好ましくは50～350°Cの平均熱膨張係数が 61×10^{-7} ～ $74 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ の範囲である。

【0025】また、本発明の基板用ガラス組成物の、ガラスの粘度として 10^4 ポアズに相当する温度は1300°C以下であることが好ましい。より好ましくは1270°C以下である。このため、フロート法による成形に適している。

【0026】さらに、本発明の基板用ガラス組成物の比重は2.6未満であることが好ましい。これによって、部材の軽量化が達成でき、より軽いパネルの製造が可能となる。

【0027】本発明のガラスは、例えば次のような方法で製造できる。通常使用される各成分の原料を目標組成となるように調合し、これを溶解炉に連続的に投入し、1500～1700°Cに加熱して溶融する。この溶解ガラスをフロート法により所定の板厚に成形し、徐冷後切断する。

【0028】

【実施例】各成分の原料を目標組成になるように調合し、白金坩堝を用いて1550～1650°Cの温度で4時間加熱し溶融した。溶解にあたっては、白金スター

ーを挿入し2時間攪拌しガラスの均質化を行った。次いで溶解ガラスを流し出し、板状に成形後徐冷した。

【0029】こうして得られたガラスの比重d、平均熱膨張係数 α （単位： $\times 10^{-7}/^{\circ}C$ ）、ガラス転移点 T_g （単位： $^{\circ}C$ ）、ガラスの粘度として 10^4 ポアズに相当する温度 T_4 （単位： $^{\circ}C$ ）を測定し、表1～2にガラス組成とともに示した。以下に各物性の測定方法を示す。

【0030】比重：泡を含まない約20gのガラス塊をアルキメデス法によって測定する。

【0031】平均熱膨張係数：示差熱膨張計を用いて、石英ガラスを参照試料として室温から $5^{\circ}C/分$ の割合で昇温した際のガラスの伸び率を測定する。測定はガラスが軟化してもはや伸びが観測されなくなる温度（屈伏点）まで行い、50～350°Cの平均の線熱膨張係数を算出した。

【0032】ガラス転移点：熱膨張曲線における屈曲点をガラス転移点とした。ガラスの粘度として 10^4 ポアズに相当する温度：ガラスの粘度として 10^4 ポアズに相当する温度を回転粘度計にて測定した。このうち、例15～19は比較例であり、例15はソーダ石灰ガラスの例、例16は特開平3-170343記載の組成物の例、例17～19は特開平9-249430記載の組成物の例である。

【0033】表1より明らかなように、本発明の実施例におけるガラスの平均熱膨張係数は 60×10^{-7} ～ $75 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ の範囲にあるため、ガラス基板上に透明電極を形成しても膜の剥離やクラックが発生しにくく、高い歩留でFEDやPDPなどのパネルを製造することが可能となる。また、アルミナセラミックス基板用のシールフリット材料を用いてパネル周囲をシールし、パネルを製造することができる。また、ガラスの粘度として 10^4 ポアズに相当する温度が1300°C以下であるため、フロート法による成形に適している。さらに、比重が2.6未満であるため、部材の軽量化が達成でき、より軽いパネルの製造が可能となる。

【0034】一方、例15は平均熱膨張係数が $87 \times 10^{-7}/^{\circ}C$ であるため、ガラス基板上に透明電極を形成したときに膜の剥離やクラックが発生しやすく、高い歩留でパネルを製造することは困難である。また、例16は比重が大きいため、部材の軽量化は困難である。また、例17～19はガラスの粘度として 10^4 ポアズに相当する温度が1300°C以上になるため、フロート法による成形が困難である。

【0035】

【表1】

| 例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| SiO ₂ (重量%) | 68.1 | 65.0 | 79.2 | 67.3 | 71.7 | 72.0 | 67.0 | 65.8 | 65.2 | 75.0 | 65.0 | 66.3 | 65.3 | 71.3 |
| Al ₂ O ₃ | 4.9 | 15.0 | 0.0 | 8.6 | 5.1 | 5.0 | 9.6 | 9.4 | 8.0 | 0.0 | 8.0 | 13.3 | 9.8 | 4.9 |
| B ₂ O ₃ | 10.0 | 3.3 | 3.4 | 2.1 | 3.5 | 3.4 | 3.3 | 3.2 | 2.5 | 2.4 | 2.0 | 9.7 | 3.3 | 6.7 |
| MgO | 3.9 | 7.7 | 2.0 | 5.0 | 8.9 | 0.0 | 5.7 | 5.6 | 8.3 | 3.6 | 9.0 | 0.0 | 3.9 | 0.0 |
| CaO | 2.7 | 0.0 | 0.4 | 2.7 | 0.3 | 14.8 | 2.6 | 0.0 | 14.5 | 0.0 | 14.5 | 0.0 | 8.7 | 8.1 |
| Na ₂ O | 3.0 | 5.9 | 11.9 | 5.9 | 6.3 | 4.9 | 0.0 | 0.0 | 1.5 | 2.5 | 1.5 | 10.7 | 5.9 | 4.0 |
| K ₂ O | 7.5 | 3.0 | 3.1 | 7.4 | 3.2 | 0.0 | 11.8 | 16.0 | 0.0 | 15.5 | 0.0 | 0.0 | 3.0 | 5.0 |
| SiO ₂ +Al ₂ O ₃ | 79.0 | 80.0 | 79.2 | 76.9 | 76.9 | 76.9 | 76.6 | 75.2 | 73.2 | 76.0 | 73.0 | 79.6 | 75.0 | 76.2 |
| Na ₂ O+K ₂ O | 10.5 | 9.0 | 15.0 | 13.3 | 9.4 | 4.9 | 11.8 | 16.0 | 1.5 | 18.0 | 1.5 | 10.7 | 8.9 | 9.0 |
| MgO+CaO+Na ₂ O+K ₂ O | 17.0 | 16.7 | 17.4 | 20.9 | 19.6 | 19.7 | 20.2 | 21.6 | 24.3 | 21.6 | 25.0 | 10.7 | 21.5 | 17.1 |
| B ₂ O ₃ +MgO+CaO+Na ₂ O+K ₂ O | 27.0 | 20.0 | 20.8 | 23.0 | 23.1 | 23.1 | 23.4 | 24.8 | 26.8 | 24.0 | 27.0 | 20.4 | 24.9 | 23.8 |
| d | 2.38 | 2.42 | 2.38 | 2.44 | 2.44 | 2.46 | 2.42 | 2.41 | 2.53 | 2.39 | 2.54 | 2.33 | 2.47 | 2.40 |
| α | 60 | 63 | 73 | 74 | 65 | 60 | 66 | 74 | 60 | 75 | 61 | 80 | 70 | 60 |
| T _g | 811 | 657 | 553 | 635 | 637 | 623 | 680 | 674 | 686 | 628 | 690 | 558 | 631 | 609 |
| T ₄ | 1183 | 1287 | 1133 | 1225 | 1205 | 1213 | 1286 | 1286 | 1229 | 1223 | 1227 | 1192 | 1195 | 1213 |

【0036】

【表2】

| 例 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 |
|---|------|------|------|------|------|
| SiO ₂ (重量%) | 72.5 | 63.0 | 64.3 | 63.5 | 54.4 |
| Al ₂ O ₃ | 1.0 | 2.0 | 18.7 | 18.8 | 19.1 |
| MgO | 2.5 | 0.5 | 3.8 | 0.0 | 4.8 |
| CaO | 9.5 | 7.0 | 5.7 | 7.1 | 0.0 |
| SrO | 0.0 | 18.5 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| BaO | 0.0 | 8.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| ZrO ₂ | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| Na ₂ O | 14.0 | 0.0 | 3.7 | 4.2 | 4.7 |
| K ₂ O | 0.5 | 0.0 | 5.7 | 6.4 | 7.1 |
| SiO ₂ +Al ₂ O ₃ | 73.5 | 65.0 | 81.0 | 82.3 | 83.5 |
| Na ₂ O+K ₂ O | 14.5 | 0.0 | 9.4 | 10.6 | 11.8 |
| MgO+CaO+Na ₂ O+K ₂ O | 26.5 | 7.5 | 18.9 | 17.7 | 16.6 |
| B ₂ O ₃ +MgO+CaO+Na ₂ O+K ₂ O | 26.5 | 7.5 | 18.9 | 17.7 | 16.6 |
| d | 2.50 | 2.88 | 2.47 | 2.45 | 2.41 |
| α | 87 | 63 | 64 | 69 | 66 |
| T _g | 550 | 740 | 716 | 735 | 746 |
| T ₄ | 1040 | 1190 | 1329 | 1367 | 1393 |

【0037】

【発明の効果】本発明によるガラスは、平均熱膨張係数が 6.0×10^{-7} ~ 7.5×10^{-7} /°Cの範囲にあるため、ガラス基板上に透明電極を形成しても膜の剥離やクラックが発生しにくく、またアルミニナセラミックス基板用のシールフリット材料を用いてパネル周囲をシールできるため、フラットディスプレイ、特にFEDやPDP用な

どの基板等、かかる特性を要求する用途に最適である。また、ガラスの粘度として 10^4 ポアズに相当する温度が1300°C以下であるため、フロート法による成形に適している。さらに、比重が2.6未満であるため、部材の軽量化が達成でき、より軽いパネルの製造が可能となる。